



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 595 078 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

5451390

5672330

5762914

21 Anmeldenummer: 93116133.5

51 Int. Cl. 5: **C01G 23/00**

22 Anmeldetag: 06.10.93

30 Priorität: 24.10.92 DE 4235996

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
04.05.94 Patentblatt 94/18

94 Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE GB

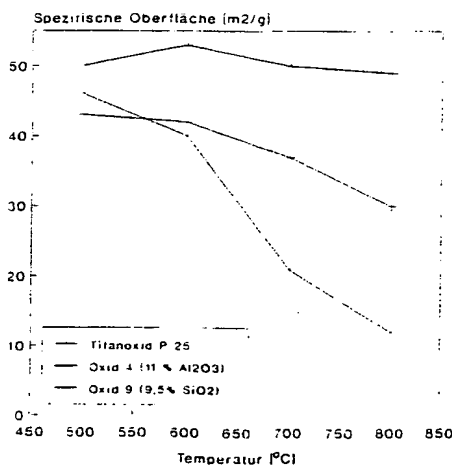
71 Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstrasse 9  
D-60311 Frankfurt(DE)

72 Erfinder: Hartmann, Werner, Dr.  
Breslauer Strasse 34  
D-64832 Babenhausen(DE)  
Erfinder: Mangold, Helmut, Dr.  
Adolf-Reichwein-Strasse 28  
D-63517 Rodenbach(DE)  
Erfinder: Kerner, Dieter, Dr.  
Am Hexenpfad 21  
D-63450 Hanau(DE)

54 **Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxid-Mischoxid, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung.**

57 Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxid-Mischoxid mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 150 m<sup>2</sup>/g und 1 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid oder 1 bis 20 Gew.-% Siliciumdioxid. Es wird hergestellt, indem man Aluminiumchlorid oder Siliciumtetrachlorid verdampft, zusammen mit einem Inertgas in die Mischkammer eines Brenners überführt, mit Wasserstoff, Luft und gasförmigem Titantetrachlorid vermischt, das 4-Komponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt und das Titandioxid-Mischoxid von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt.

Temperaturstabilität  
der spezifischen Oberfläche  
Haltezeit 4 h



Figur 1

Die Erfindung betrifft flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxid-Mischoxid, das Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

Es ist bekannt, Titandioxid-Mischoxid auf hydrolytischem Wege in der Gasphase herzustellen. So wird in der DE-A 9 52 891 ein Verfahren zur Herstellung von Mischoxiden von Aluminium und Titan oder Titan und Silicium beschrieben, bei welchem eine Spalttemperatur im Bereich zwischen 250 und 650 °C eingehalten wird.

Die DE-A 29 31 810 beschreibt ein auf flammenhydrolytischem Wege hergestelltes Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid, welches 99,9 bis 91,1 Gew.-% Siliciumdioxid und 0,1 bis 9,9 Gew.-% Titandioxid enthält.

Die DE-A 36 11 449 beschreibt ein flammenhydrolytisch hergestelltes Aluminiumoxid-Titandioxid-Mischoxid, welches 56 Gew.-% Aluminiumoxid und 44 Gew.-% Titandioxid enthält.

Gegenstand der Erfindung ist ein flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxid-Mischoxid mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 150 m<sup>2</sup>/g, welches 1 bis 30 Gew.-% Aluminiumoxid oder 1 bis 30 Gew.-% Siliciumdioxid als Bestandteil des Mischoxides enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das Titandioxid-Mischoxid die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	(Gew.-%)	1 - 30
SiO <sub>2</sub> -Gehalt	(Gew.-%)	1 - 30
Spezifische Oberfläche	(m <sup>2</sup> /g)	10 - 150
Primärteilchengröße	(nm)	5 - 100
Stampfdichte	(g/l)	50 - 400
Glühverlust (2 h bei 1000 °C)	(Gew.-%)	0,5 - 5
Chloridgehalt	(Gew.-%)	< 1
Rutilgehalt	(%)	20 - 90

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des flammenhydrolytisch hergestellten Titandioxid-Mischoxides nach Anspruch 1, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man wasserfreies Aluminiumchlorid oder Siliciumtetrachlorid verdampft, zusammen mit einem Inertgas, z. B. Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und gasförmigem Titantetrachlorid in einem derartigen Verhältnis, daß das entsprechend zusammengesetzte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Mischoxid oder SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Mischoxid ergibt, vermischt, das 4-Komponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach das feste Titandioxid-Mischoxid von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit.

Die erfindungsgemäße flammenhydrolytische Umsetzung kann bei Temperaturen von 1000 bis 3000 °C durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Titandioxid-Mischoxid kann zur Herstellung von Katalysatoren, Katalysatorträgern, Photokatalysatoren, Keramiken, Autolacken und kosmetischen Artikeln (insbesondere als UV-Absorber in Sonnenschutzmitteln) und als Hitzestabilisator in Siliconkautschuken eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Titandioxid-Mischoxid weist vorteilhafterweise eine höhere Temperaturbeständigkeit der Oberfläche auf. Es ist feinteilig, sehr homogen, sehr rein und weist eine hohe Dispergierbarkeit auf.

#### Beispiele

AlCl<sub>3</sub> und TiCl<sub>4</sub> oder SiCl<sub>4</sub> und TiCl<sub>4</sub> werden in zwei getrennten Verdampfern verflüchtigt (Verdampfer-temperaturen: AlCl<sub>3</sub> 250 °C, SiCl<sub>4</sub> 100 °C, TiCl<sub>4</sub> 200 °C) und die Chloriddämpfe mittels Stickstoff in die Mischkammer eines Brenners geleitet. Dort werden sie mit Wasserstoff und getrockneter Luft und/oder Sauerstoff vermischt und in einer Reaktionskammer verbrannt. In der Koagulationsstrecke werden die Reaktionsprodukte auf etwa 110 °C abgekühlt. Die Mischoxide werden anschließend mit einem Filter abgeschieden. Durch eine Behandlung der Pulver mit feuchter Luft bei Temperaturen zwischen 500 und 700 °C wird anhaftendes Chlorid entfernt.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Reaktionsbedingungen und die Produkteigenschaften für verschiedene Mischoxide zusammengestellt.

Temperaturbeständigkeit der spezifischen Oberfläche

Beispielhaft wurde die spezifische Oberfläche der Mischoxide 4 und 9 nach einer Kalzination bei Temperaturen zwischen 500 und 800 °C bestimmt. Die Haltezeit betrug jeweils 4 Stunden. Als Vergleichsmaterial wurde das undotierte pyrogene Titanoxid P 25 (BET 50 m<sup>2</sup>/g) verwendet. Die Ergebnisse sind in Figur 1 dargestellt.

- Die spezifische Oberfläche von P 25 bricht ab 600 °C stark ein.
- Die Dotierung mit Aluminiumoxid liefert ein Material mit deutlich stabilerer Oberfläche (800 °C: 30 m<sup>2</sup>/g anstatt 12 m<sup>2</sup>/g bei P 25)
- Durch Zusatz von Siliciumdioxid wird ein Pulver erhalten, dessen Oberfläche über den untersuchten Temperaturbereich stabil ist.

Die neuen Materialien können bei hohen Temperaturen eingesetzt werden und sind somit besonders für die Herstellung von Katalysatoren und Katalysatorträgern geeignet.

Tabelle 1:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -Mischoxide

Nr.	$\text{TiCl}_4$ (g/h)	$\text{AlCl}_3$ (g/h)	$\text{H}_2$ (l/h)	Luft (l/h)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Stampf- dichte (g/l)	Glüh- verlust (%)	Chlorid- gehalt (%)
1	264	19	236	1643	6,1	98	159	1,6	0,06
2	236	50	236	1643	16,2	103	145	1,7	0,15
3	1466	114	448	1276	6,6	56	308	1,1	0,10
4	1363	188	448	1276	11,2	47	329	0,7	0,16
5	1292	285	448	1276	16,7	58	272	1,0	0,15

Tabelle 2:  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Mischoxide

Nr.	$\text{TiCl}_4$ (g/h)	$\text{SiCl}_3$ (g/h)	$\text{H}_2$ (l/h)	Luft (l/h)	$\text{SiO}_2$ (%)	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Stampf- dichte (g/l)	Glüh- verlust (%)	Chlorid- gehalt (%)
6	268	17	236	1643	5,0	105	162	1,1	0,02
7	231	54	236	1643	16,5	112	151	0,9	0,02
8	1423	118	448	1276	6,5	47	287	1,3	0,13
9	1346	208	448	1276	9,5	49	274	1,0	0,09
10	1258	296	448	1276	16,5	48	258	1,2	0,06

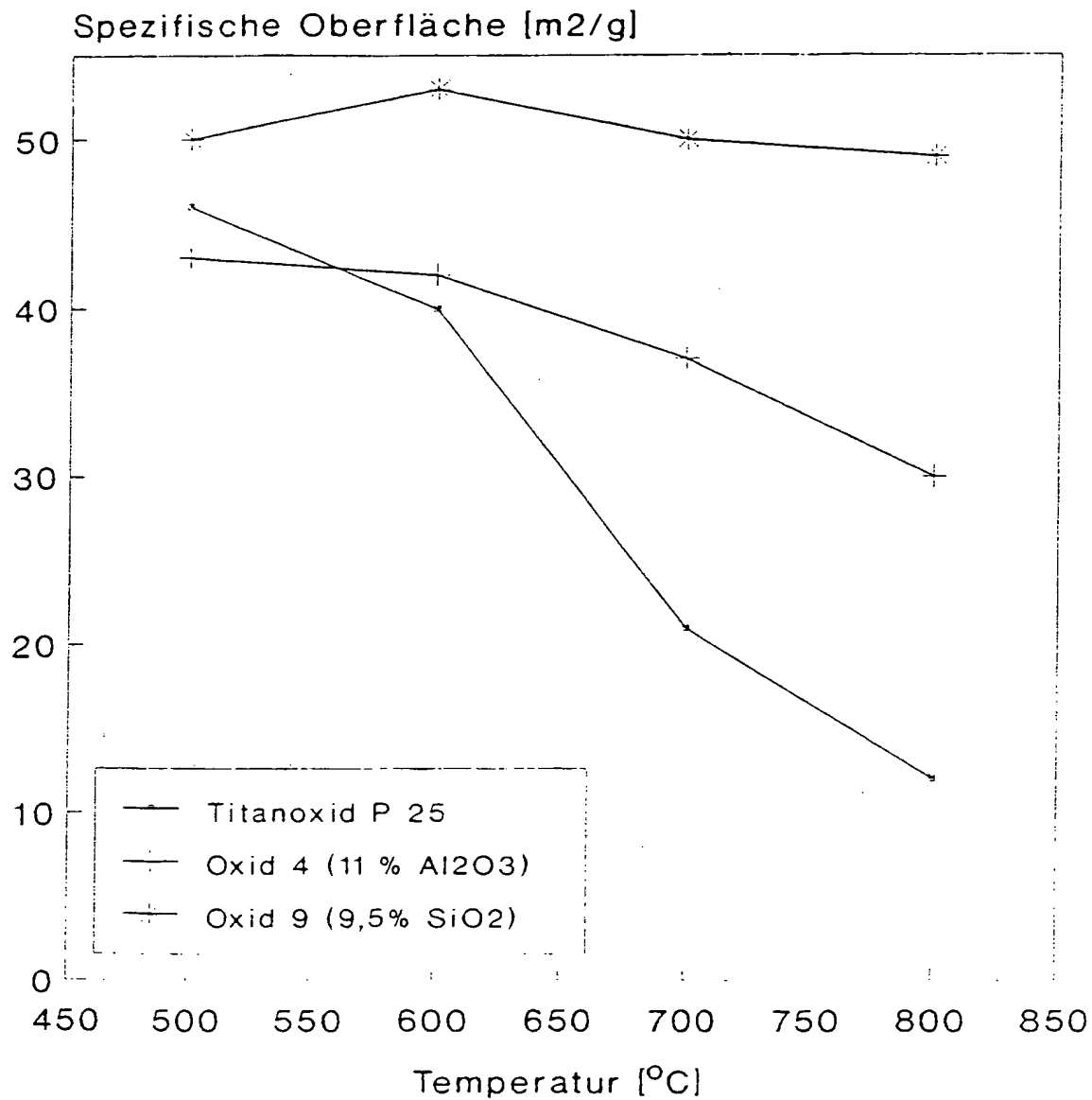
## 55 Patentansprüche

1. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxid-Mischoxid mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 150  $\text{m}^2/\text{g}$ , welches 1 bis 30 Gew.-% Aluminiumoxid oder 1 bis 30 Gew.-% Siliciumdioxid als Bestandteil des

Mischoxides enthält.

2. Verfahren zur Herstellung des flammenhydrolytisch hergestellten Titandioxid-Mischoxides nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserfreies Aluminiumchlorid oder Siliciumtetrachlorid verdampft, zusammen mit einem Inertgas, z. B. Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und gasförmigem Titan-tetrachlorid in einem derartigen Verhältnis, daß das entsprechend zusammengesetzte  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -Mischoxid oder  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Mischoxid ergibt, vermischt, das 4-Komponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach das feste Titandioxid-Mischoxid von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit.
3. Verwendung des flammenhydrolytisch hergestellten Titandioxid-Mischoxides nach Anspruch 1 zur Herstellung von Katalysatoren, Katalysatorträgern, Photokatalysatoren, Keramiken, Autolacken und kosmetischen Artikeln (insbesondere von Sonnenschutzmitteln) und als Hitzestabilisator in Silikonkautschuken.

## Temperaturstabilität der spezifischen Oberfläche Haltezeit 4 h





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 6133

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 241 647 (DEGUSSA) * das ganze Dokument *	1-3	C01G23/00 C01G23/07 C01B13/22 C04B35/46 B01J23/00 A61K7/00
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-145826 & SU-A-1 044 599 (PHYS CHEM INST DES) * Zusammenfassung *	1-3	
A	FR-A-2 339 569 (CABOT CORP) * Seite 5 *	1-3	
A	GB-A-707 560 (DU PONT DE NEMOURS) * das ganze Dokument *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C01G C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 20. Oktober 1994	Prüfer LIBBERECHT, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 01.82 (P04/C0)

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 595 078 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93116133.5

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C01G 23/00, C01G 23/07, C01B 13/22, C04B 35/46, B01J 23/00, A61K 7/00**

(22) Anmeldetag: 06.10.93

(30) Priorität: 24.10.92 DE 4235996

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
04.05.94 Patentblatt 94/18

(34) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE GB**

(56) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 21.12.94 Patentblatt 94/51

(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**

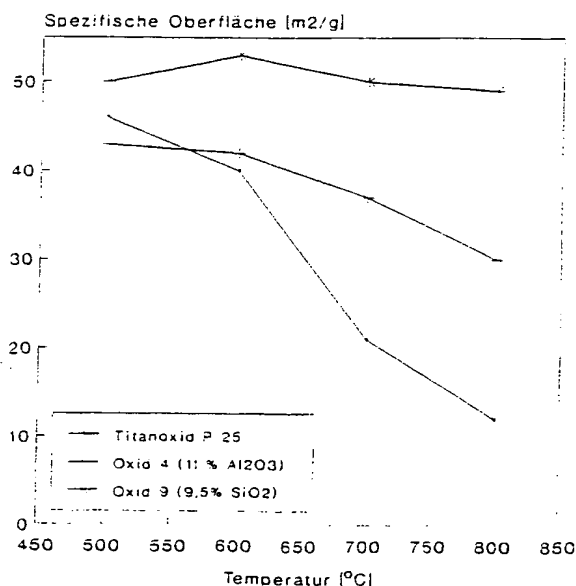
**Weissfrauenstrasse 9  
D-60311 Frankfurt (DE)**

(72) Erfinder: **Hartmann, Werner, Dr.  
Breslauer Strasse 34  
D-64832 Babenhausen (DE)**  
Erfinder: **Mangold, Helmut, Dr.  
Adolf-Reichwein-Strasse 28  
D-63517 Rodenbach (DE)**  
Erfinder: **Kerner, Dieter, Dr.  
Am Hexenpfad 21  
D-63450 Hanau (DE)**

(54) **Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxid-Mischoxid, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung.**

(57) Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxid-Mischoxid mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 150 m<sup>2</sup>/g und 1 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid oder 1 bis 20 Gew.-% Siliciumdioxid. Es wird hergestellt, indem man Aluminiumchlorid oder Siliciumtetrachlorid verdampft, zusammen mit einem Inertgas in die Mischkammer eines Brenners überführt, mit Wasserstoff, Luft und gasförmigem Titantetrachlorid vermischt, das 4-Komponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt und das Titandioxid-Mischoxid von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt.

**Temperaturstabilität  
der spezifischen Oberfläche  
Haltezeit 4 h**



**Figur 1**

EP 0 595 078 A3